



УДК 662.7

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНВЕРСИИ ТОРФА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ИНЕРТНОЙ СРЕДАХ

THE KINETIC PARAMETERS OF PEAT CONVERSION AN OXIDIZING AND INERT MEDIA

Давлетбаев Руслан Сосланович, студент каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. Тел.: +7(950)552-04-00

Худякова Галина Ивановна, канд. техн. наук, старший преподаватель каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: uge87@mail.ru. Тел.: +7(904)989-32-16

Рыжков Александр Филиппович, д-р. техн. наук, профессор каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: af.ryzhkov@mail.ru. Тел.: +7(909)702-59-77

Ruslan S. Davletbaev, student, Department «Thermal power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia. Ph.: +7(950)552-04-00

Galina I. Khudyakova, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer, Department «Thermal power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: uge87@mail.ru. Ph.: +7(904)989-32-16

Aleksandr F. Ryzhkov, Doctor Sc., Prof., Department «Thermal power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: af.ryzhkov@mail.ru. Ph.: +7(909)702-59-77

Аннотация: В статье приведены экспериментально полученные данные технического анализа воздушно-сухого торфа, описаны особенности его применения в качестве энергетического топлива. Получены данные по скорости конверсии в инертной и окислительной среде при неизотермическом нагреве, проанализированы стадии разложения торфа в зависимости от степени конверсии образца. На основе проведенных исследований рассчитаны кинетические параметры конверсии для стадий выхода летучих и выгорания коксового остатка.

Abstract: The article presents the experimental data of the technical analysis of air-dry peat, the features of its use as an energy fuel are describes. The data on conversion rate in inert and oxidizing environment under non-isothermal heating, the decomposition stage of peat analyzed in the depending on the sample conversion degree. Based on these studies the kinetic conversion parameters for the yield of volatile and burning coke stages are calculated.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ; торф; конверсия; пиролиз; выход летучих.

Key words: thermogravimetric analysis; peat; conversion; pyrolysis; volatile.

ВВЕДЕНИЕ

Энергоустановки в которых используется твердое топливо имеют широкое распространение как в промышленности, так и у бытовых потребителей. Одним из перспективных видов твердого топлива может служить торф. Он является полезным ископаемым, используемым в химической промышленности и сельском хозяйстве, а так же местным энергетическим ресурсом. Содержит порядка 50-60 % углерода по массе, так же имеет значительное количество кислорода (20-45 %), что

часто является причиной торфяных пожаров, которые проходят в залежах без доступа внешнего окислителя, может содержать различное количество серы, в зависимости от месторождения.

При добыче влажность топлива составляет в среднем 35-40 %, при этом теплота сгорания варьируется от 8 МДж/кг на рабочую массу до 25 МДж/кг на горючую массу. По зольности торф обычно классифицируется на три вида:

малозольный (< 5 %), средnezольный (5-10 %), высокозольный (> 10 %).

Технологии и установки по сжиганию и газификации торфа разрабатывали преимущественно в середине прошлого столетия, в период масштабного использования торфа в качестве топлива. Сжигание фрезерного торфа производилось преимущественно в камерных топках с шахтными мельницами, а также в пневматических топках. Одним из примеров технологии сжигания фрезерного торфа является вихревая топка [1]. За счет многократной циркуляции частиц в вихревом потоке выгорание топлива осуществляется в полной мере, однако основной недостаток – это сложность конструкции. В целях повышения эффективности сжигания фрезерного торфа так же находит применение технология кипящего слоя, и использованием многостадийного процесса для мелкофракционного (до 30 %) низкокалорийного топлива [2].

При разработке и проектировании оборудования конверсии торфа необходимо подробно знать, как происходит процесс реагирования окислителя и топлива, с какой скоростью развивается химическая реакция, какие образуются продукты, процесс протекает с выделением или поглощением теплоты (энергии).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ

Эксперименты проводились на приборе термогравиметрического анализа *NETZSCH STA 449F3*, определение параметров производилось по скорости убыли массы навесок торфа (рис. 1) при скорости разогрева печи 5 К/мин.

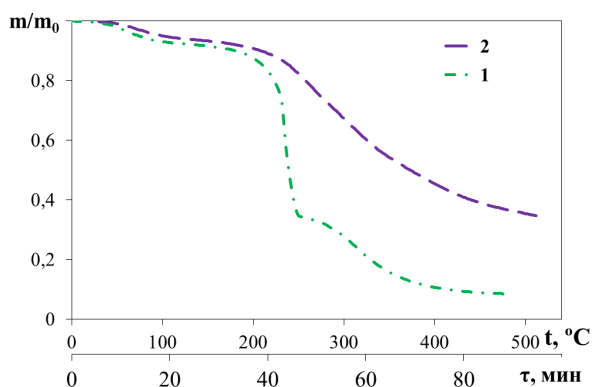


Рис. 1. Убыль массы образца от времени:

1 – окислительная среда, 2- инертная среда

Эксперименты проводились в неизотермическом режиме при разогреве с одинаковой скоростью 5 К/мин при обдуве навески топлива воздухом (кривая 1) и аргоном (кривая 2). В результате реагирования протекало в разных режимах: в первом случае происходила окислительная реакция, а во втором реакция пиролиза.

Процесс конверсии неподготовленной пробы проходит как правило в три основных стадии: сушка, выход летучих и выгорание кокса. Проводился также технический анализ исследуемого топлива. Согласно стандартным методикам определения влажности, зольности топлива и выхода летучих по ГОСТам [3-5] была составлена температурная программа для ТГА (рис. 2) и в одном эксперименте получены результаты технического анализа твердого топлива: влажность 7,4 %, зольность 11,5 %, выход летучих 58,5 %.

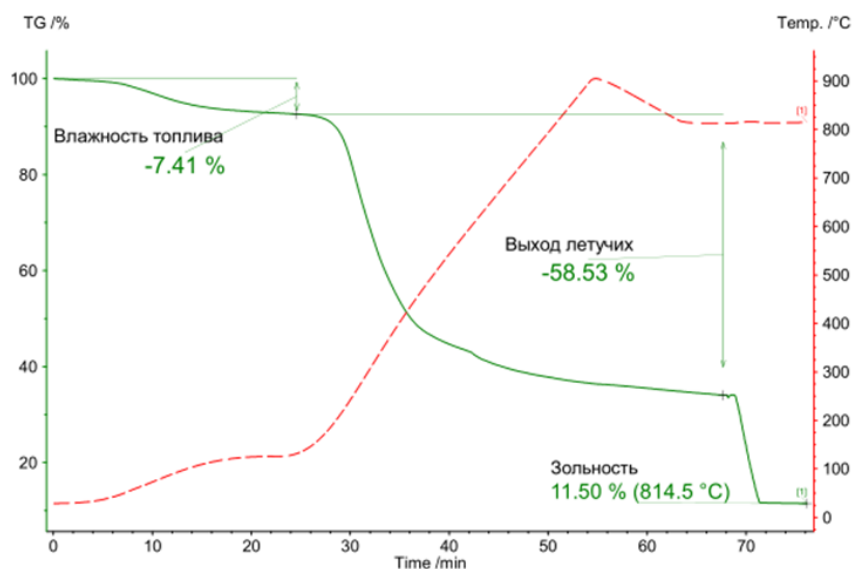


Рис. 2. Температурная программа и результат технического анализа пробы торфа

Влажность пробы определяется при температуре в печи на уровне 105-110 °С, производится разогрев в инертной среде и затем изотермическая выдержка при 105 °С. Когда изменение массы навески прекратилось фиксировалось значение влажности топлива. Следующим этапом было определение выхода летучих веществ, стадия эксперимента проводилась при инертном дутье, согласно методике по ГОСТу и разогреве до 900 °С. Завершался анализ озолением пробы топлива и прокаливанием зольного остатка при температуре 800-830 °С в воздушном дутье. Стандартным прибором для проведения технического анализа твердого топлива является муфельная печь, но в ней сложно провести все необходимые замеры за один проход и точность измерения колебаний массы пробы в ходе исследования достаточно низкая. Проведение же такого многостадийного процесса конверсии в приборе ТГА не составляет труда и в то же время обеспечиваются стандартные условия проведения теханализа при этом появляется возможность постоянно контролировать убыль массы навески с высокой точностью.

СКОРОСТЬ КОНВЕРСИИ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ

Определялись данные по скорости конверсии в инертной и окислительной среде в неизотермическом режиме, при обдуве навески топлива воздухом и без доступа воздуха в условиях пиролиза. Значения массовой скорости реагирования по стадиям приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Скорость убыли массы (мг/с)

Эксперимент	Сушка топлива	Выход летучих	Горение кокса
Окислительный процесс	0,0019	0,0103	0,0016
Пиролиз	0,0021	0,0058	-

Следует отметить, что скорость на этапе выхода летучих в окислительном процессе заметно выше, чем в процессе пиролиза, поскольку происходит взаимодействие с кислородом воздуха. При этом скорость испарения внешней влаги в обоих процессах практически одинакова. В процессе пиролиза выгорание кокса (порядка 22 % по массе исходного топлива) не происходит, поскольку при выходе летучих весь доступный кислород выходит из навески, но уровень температур недостаточный для реагирования кокса, после дальнейшего роста температуры подвод новых порций окислителя не осуществляется и процесс завершается (рис. 1 кривая 2).

Степень конверсии (X) или глубина выгорания топлива определяется как отношение убыли массы

к начальной массе навески в данный момент времени:

$$X = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0} \quad (1)$$

Скорость конверсии на текущую массу ($1/c$) определяется как убыль органической массы по времени по отношению к начальной массе навески:

$$R_\tau = \frac{1}{m_\tau} \frac{dm_\tau}{d\tau} \quad (2)$$

На рис. 3 приведены зависимости скоростей конверсии в ходе выгорания навески торфа по ходу процесса реагирования.

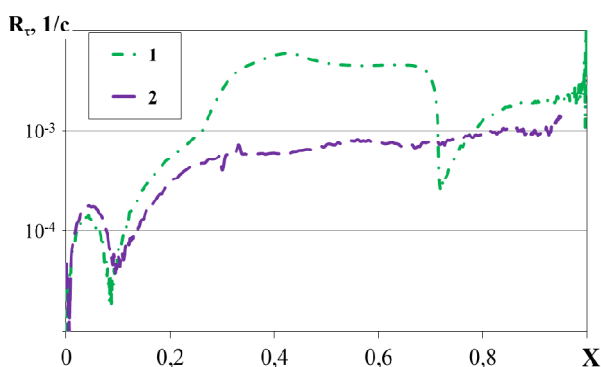


Рис. 3. Скорость конверсии в зависимости от глубины выгорания навески: 1 – окислительная среда, 2- инертная среда

Проанализированы стадии разложения торфа в зависимости от степени конверсии образца. Процесс протекает в три стадии, как было описано ранее, при этом в окислительном процессе скорость конверсии стадии выхода летучих выше практически на порядок.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Как правило при получении кинетических параметров используется формально-кинетический подход и стадии испарения влаги и выхода летучих веществ моделируется простой Аррениусовой зависимостью чаще всего первого порядка. При расчете энергии активации и предэкспоненциального множителя необходимо проводить экспериментальные исследования процессов горения торфа [6].

Получаемые значения кинетических параметров для каждой стадии показывают реакцию топлива (рис. 4). Таким образом в окислительном процессе при выходе летучих: энергия активации составит $E_a = 120,9$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $k_0 = 4 \cdot 10^7$ 1/с в диапазоне температур 170-250 °С; при горении кокса: $E_a = 72,1$ кДж/моль и $k_0 = 4,7 \cdot 10^4$ 1/с в диапазоне температур 270-350 °С. Стоит выделить два этапа выгорания коксового остатка (кривая 1), первый – с ростом скорости конверсии, на

котором и определяются кинетические параметры, а второй с замедлением скорости, что происходит из-за значительного сокращения количества горючего вещества топлива к завершению процесса выгорания навески.

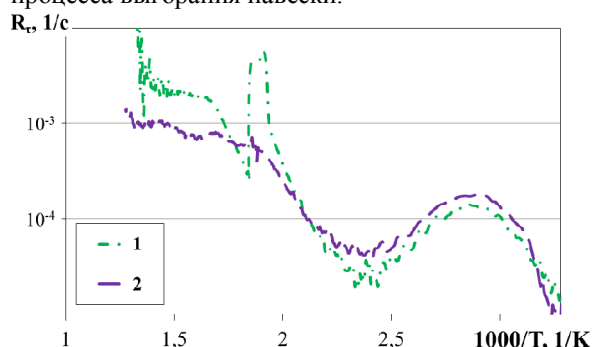


Рис. 4. Скорость конверсии в зависимости от обратной температуры: 1 – окислительная среда, 2- инертная среда

Угол наклона кривой скорости конверсии в процессе пиролиза при выходе летучих значительно меньше, чем при обдуве навески воздухом, получаемые кинетические параметры отражают такую зависимость. Рассчитанные значения энергии активации $E_a = 55,8$ кДж/моль и предэкспоненциального множителя $k_0 = 1,9 \cdot 10^2$ 1/с в диапазоне температур 170-250 °С значительно меньше таковых для окислительного процесса.

По данным авторов работы [7], исследовавших кинетику процесса пиролиза торфа в неизотермических условиях энергия активации составила для первой стадии выделения летучих компонент 111 кДж/моль и 94 кДж/моль для второй стадии окисления органической составляющей торфа.

В расчетах использовался известный в литературе изоконверсионный метод основанный на зависимости Аррениуса, называемый KAS (Kissinger Akahira-Sunose) [8], который применялся авторами без выделения кинетических моделей конверсии, приведенных в литературных источниках.

Сопоставление данных авторов работы [7] и рассчитанных для окислительной конверсии воздушно-сухого торфа дает хорошее совпадение. Различия могут быть объяснены отличающимися образцами, так, например, зольность исследуемой пробы выше на 4 %.

Использование торфа как топлива обусловлено его составом: большим содержанием углерода, малым содержанием золы, серы, вредных негорючих остатков и примесей. В качестве топлива торф применяется в виде россыпи

(фрезерный), полубрикетов малой степени прессования (кусковой) или продуктов большой степени прессования – торфяных брикетов и пеллет.

Стадия выхода летучих для высокореакционных топлив, таких как торф, является основной в процессе конверсии, и как видно из полученных значений энергии активации наиболее активно процесс происходит при выходе летучих веществ.

Торф является перспективным ресурсом для малой и региональной энергетики и может применяться в различных установках горения и газификации при условии подбора оптимальных режимов с высокой эффективностью работы энергоустановок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хзмалян Д.М. Теория горения и топочные устройства. М.: Энергия, 1976. 488 с.
2. Валюжинич М.А. Технология двухстадийного сжигания. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2851.
3. ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. М.: Стандартинформ. 2014. 9 с.
4. ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. М.: Стандартинформ. 2014. 14 с.
5. ГОСТ Р 55661-2013 (ИСО 1171:2010) Топливо твердое минеральное. Определение зольности. М.: Стандартинформ. 2014. 11 с.
6. Фильков А.И., Кузнецов В.Т., Новиков Д.В., Шарыпов О.В., Лерой В., Кансильери Д., Леони Э., Симеони А., Рейн Г. Кинетические исследования процесса пиролиза торфа // Горение твёрдого топлива: Доклады VIII Всероссийской конференции (Новосибирск, 13-16 ноября 2012 г.). 2012. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.itp.nsc.ru/conferences/gtt8/files/99Fil'kov.pdf>
7. Cancellieri D., Leroy-Cancellieri V., Leoni E., Simeoni A., Kuzin A.Ya., Filkov A.I., Rein G. Kinetic Investigation on the Smouldering Combustion of Boreal Peat // Fuel. 2012. Vol. 93. 2012. pp. 479–485.
8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29., pp. 1702-1706.

Исследование выполнено в Уральском федеральном университете за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-19-00524).